

Für elektrochemische Zellen geeignete Membran

Patent number: DE19855889
Publication date: 2000-06-08
Inventor: BRONSTERT BERND (DE); MOEHWALD HELMUT (DE); MATHAUER KLEMENS (JP); TOBINAGA TEKESHI (JP)
Applicant: BASF AG (DE)
Classification:
- **international:** H01M2/14; C25B13/08; B01D71/54
- **european:**
Application number: DE19981055889 19981203
Priority number(s): DE19981055889 19981203

Also published as:



WO003340
EP1142044

Abstract of **DE19855889**

A membrane comprising a composition including: (a) 1 to 99 wt.% of at least one polyurethane elastomer comprising at least one hard segment and at least one soft segment; and (b) 99 to 1 wt.% of a solid, wherein said solid is incorporated in said at least one polyurethane elastomer.



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 55 889 A 1**

⑤ Int. Cl. 7:
H 01 M 2/14
C 25 B 13/08
B 01 D 71/54

⑳ Aktenzeichen: 198 55 889.9
㉔ Anmeldetag: 3. 12. 1998
㉕ Offenlegungstag: 8. 6. 2000

DE 198 55 889 A 1

㉑ Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

㉒ Vertreter:
Patent- und Rechtsanwälte Bardehle, Pagenberg,
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, 68165
Mannheim

㉓ Erfinder:
Tobinaga, Tekeshi, Yokkaichi, JP; Mathauer,
Klemens, Nagoya, JP; Bronstert, Bernd, Dr., 67166
Otterstadt, DE; Möhwald, Helmut, Dr., 76855
Annweiler, DE

㉔ Entgegenhaltungen:
US 53 46 788 A

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- ㉕ Für elektrochemische Zellen geeignete Membran
㉖ Membran, enthaltend eine Zusammensetzung mit
(a) 1 bis 99 Gew.-% mindestens eines Polyurethanelasto-
mers mit mindestens einem Hartsegment und minde-
stens einem Weichsegment und
(b) 99 bis 1 Gew.-% eines Feststoffs, wobei der Feststoff in
das mindestens eine Polyurethanelastomer eingearbeitet
ist.

DE 198 55 889 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Membran, enthaltend eine Zusammensetzung mit mindestens einem thermoplastischen Polyurethanelastomer und einem darin eingearbeiteten Feststoff, einen die Membran enthaltenden Verbundkörper, eine entweder die Membran oder den Verbundkörper enthaltende elektrochemische Zelle und allgemein die Verwendung der Membran als Separator in elektrochemischen Zellen.

Elektrochemische, insbesondere wiederaufladbare Zellen sind allgemein bekannt, beispielsweise aus "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 5. Aufl., Bd. A3, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1985, Seite 343-397.

Unter diesen Zellen nehmen die Lithiumbatterien und die Lithiumionenbatterien aufgrund ihrer hohen spezifischen Energiespeicherdichte insbesondere als Sekundärzellen eine besondere Stellung ein.

Solche Zellen enthalten in der Kathode, wie u. a. in obigem Zitat aus "Ullmann" beschrieben, lithiierte Mangan-, Cobalt-, Vanadium- oder Nickel-Mischoxide, wie sie im stöchiometrisch einfachsten Fall als LiMn_2O_4 , LiCoO_2 , LiV_2O_5 oder LiNiO_2 beschrieben werden können.

Mit Verbindungen, die Lithiumionen in ihr Gitter einbauen können, wie z. B. Graphit, reagieren diese Mischoxide reversibel unter Ausbau der Lithiumionen aus dem Kristallgitter, wobei in diesem die Metallionen wie Mangan-, Cobalt- oder Nickelionen oxidiert werden. Diese Reaktion läßt sich in einer elektrochemischen Zelle zur Stromspeicherung nutzen, indem man die Lithiumionen aufnehmende Verbindung, also das Anodenmaterial, und das lithiumhaltige Mischoxid, also das Kathodenmaterial, durch einen Elektrolyten trennt, durch welchen die Lithiumionen aus dem Mischoxid in das Anodenmaterial wandern können (Ladevorgang).

Die zur reversiblen Speicherung von Lithiumionen geeigneten Verbindungen werden dabei üblicherweise auf Ableiterelektroden mittels eines Bindemittels fixiert.

Bei der Aufladung der Zelle fließen Elektronen durch eine äußere Spannungsquelle und Lithiumkationen durch den Elektrolyten zum Anodenmaterial. Bei der Nutzung der Zelle fließen die Lithiumkationen durch den Elektrolyten, die Elektronen hingegen durch einen Nutzwiderstand vom Anodenmaterial zum Kathodenmaterial.

Zur Vermeidung eines Kurzschlusses innerhalb der elektrochemischen Zelle befindet sich zwischen den beiden Elektroden eine elektrisch isolierende, für Lithiumkationen aber durchgängige Schicht. Hierbei kann es sich um einen sogenannten Festelektrolyten oder einen gewöhnlichen Separator handeln.

Bei der Herstellung vieler elektrochemischer Zellen, z. B. bei einer Lithiumbatterie in Form einer Rundzelle, werden die benötigten Batteriefolien, also Kathoden-, Anoden- und Separatorfolien mit einer Wickelvorrichtung zu einem Batteriewickel kombiniert. Bei herkömmlichen Lithiumionenbatterien sind die Kathoden- und Anodenfolien mit Ableiterelektroden in Form von z. B. einer Aluminium- bzw. Kupferfolie verbunden. Derartige Metallfolien gewährleisten eine ausreichende mechanische Stabilität.

Die Separatorfolie dagegen muß alleine für sich betrachtet den mechanischen Beanspruchungen standhalten, was bei herkömmlichen Separatorfolien auf der Basis von z. B. Polyolefinen in der verwendeten Dicke kein Problem darstellt.

Gegenwärtig werden diese Polyolefin-Separatoren nach Naßverfahren oder einem Trockenverfahren gemäß z. B. JP 05-21050 bzw. JP 06/181058 hergestellt. Beim Naßverfahren wird die ein Paraffin enthaltende extrudierte Folie zur Erzeugung von Mikroporen mit einem Lösungsmittel extrahiert und verstreckt. Beim Trockenverfahren muß man die extrudierte Folie recht lange festhalten, damit genügend Sphärolithwachstum auftritt, und langsam verstrecken, damit man aufgrund von Rissen in der Separatorfolie eine geeignete Porosität erhält. Diese Mikroporen ermöglichen den Lithiumionentransfer durch Polyolefin-Separatorfolien. Die Bestimmung der Anzahl der Mikroporen erfolgt nach Gurley (ISO 5635/5: Papier und Pappe: Bestimmung der mittleren Luftdurchlässigkeit - Teil 5: Bestimmung nach Gurley (1996)). Infolge dieser komplizierten Verfahrensweise zur Erzeugung von Mikroporen werden diese Separatoren trotz der Verwendung von billigem Ausgangsmaterial verhältnismäßig teuer. Polyolefin-Separatoren haben in einem Temperaturbereich von 130 bis 170°C Stromunterbrechungseigenschaften, da die Mikroporen sich in diesem Temperaturbereich schließen. Diese Separatoren zeigen jedoch oberhalb ihres Schmelzpunktes keine elektrische Isolierung, und da sie in einem Temperaturbereich von etwa 140 bis 170°C schmelzen, bleibt ein verhältnismäßig hohes Risiko schwerer Schäden bestehen, wenn die Batterie diesen Temperaturbereich überschreitet. Auch in Batterien mit größeren Oberflächen steigt das Kurzschlußrisiko bei Temperaturen oberhalb von etwa 60°C an, da das Polyolefin bei dieser Temperatur bereits zu schrumpfen beginnt.

Zur Vermeidung der Wärmeschrumpfung ist es wünschenswert, Polyolefin-Separatoren heiß auf Elektroden aufzulaminieren. Diese Methode erweist sich jedoch als schwierig, da ein Teil der Mikroporen in den Separatoren bei der Laminierungstemperatur bereits geschlossen sein können.

Des weiteren wurden in US 5 540 741 und US 5 478 668 Separatoren auf Basis eines Copolymers aus Vinylidendifluorid und Hexafluorpropylen vorgeschlagen. Aus diesen Separatoren muß jedoch der Weichmacher extrahiert werden, was das Verfahren zu ihrer Herstellung schwierig und kostenaufwendig macht. Außerdem weisen diese Copolymerfolien in der Regel einen Schmelzpunkt von etwa 130°C bis 160°C auf, und das Copolymer auf Basis von Vinylidendifluorid und Hexafluorpropylen ist als ein verhältnismäßig teures Polymer zu erachten.

Als Separatoren wurden außerdem z. B. in US 5 609 974 und US 5 603 982 Gelpolymerelektrolyte auf Basis von Polyacrylnitril bzw. UV-härtbaren Makromeren vorgeschlagen. Bei Gelelektrolyten ergeben sich jedoch bei Entladungen mit hoher Stromdichte größer gleich 2,5 mA/cm² hinsichtlich der Leistungsfähigkeit Schwierigkeiten, da sich die Lithiumionen in den Gelelektrolyten nur langsam bewegen. Darüber hinaus eignen sich diese Gelpolymerelektrolyte nicht für die Massenproduktion, da sowohl die Aufquellung als auch die Vernetzung kompliziert und zeitaufwendig sind.

Ein Separator auf Basis einer Mischung, enthaltend eine Zusammensetzung mit einem Feststoff und einer polymeren Masse, bei der es sich in der Regel um ein Kondensationsprodukt eines mehrwertigen Alkohols, dessen Hauptkette Kohlenstoff- und Sauerstoffatome enthält, und einer gegenüber einem derartigen mehrwertigen Alkohol reaktionsfähigen Verbindung handelt wird z. B. in der DE-A 196 12 769 beschrieben.

In der DE-A 197 13 072.0 wird ein Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers, vorzugsweise eines folienförmigen Formkörpers, beschrieben, bei dem man eine Mischung, die ein Pigment, bei dem es sich auch um einen elektrochemisch

inerten Feststoff handeln kann, und zumindest polymeres Bindemittel, bei dem es sich auch um ein Polyurethan handeln kann, und gegebenenfalls einen Weichmacher enthält, compounding und schmelzextrudiert.

Es wurde nun gefunden, daß Membranen, die aus speziellen Polyurethanelastomeren und einem Feststoff bestehen, wie sie z. B. nach einem Gießverfahren hergestellt werden, zufriedenstellende Lithiumionentransfargeschwindigkeiten in Batterieanwendungen bei Auf- und Entladung mit hoher Stromdichte größer gleich 2.5 mA/cm^2 ergeben, wenngleich diese Membranen sehr hohe Gurley-Werte, also einen sehr hohen Luftdurchgangswiderstand, aufweisen, was bedeutet, daß die erfindungsgemäßen Membranen im Vergleich mit gegenwärtig verwendeten Polyolefin-Separatoren sehr wenige kontinuierliche Mikroporen aufweisen. Membranen dieser Art zeigen selbst bei Temperaturen über 200°C weder Schrumpfungs- noch Aufschmelzerscheinungen. Dadurch werden schrumpfungsbedingte Kurzschlüsse in einem Temperaturbereich von 170 bis 200°C vermieden, die bei Verwendung von Polyolefin-Separatoren sehr wohl auftreten könnten. Daher können diese Membranen für Batterien mit größerer Oberfläche verwendet werden. Weitere Vorteile dieser Membranen bestehen darin, daß sie mittels Wärme auf Elektroden auflaminiert werden können und bei der Anfertigung von Rundzellen oder prismatischen Zellen mit einer entsprechenden Wickelvorrichtung einen guten Kontakt mit der Elektrodenoberfläche aufweisen.

Diese und andere Aufgaben werden mit der erfindungsgemäßen neuen Membran gelöst.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit eine Membran, enthaltend eine Zusammensetzung mit

(a) 1 bis 99 Gew.-% mindestens eines Polyurethanelastomers mit mindestens einem Hartsegment und mindestens einem Weichsegment und

(b) 99 bis 1 Gew.-% eines Feststoffs, wobei der Feststoff in das mindestens eine thermoplastische Polyurethanelastomer eingearbeitet ist.

Die in der erfindungsgemäßen Folie vorliegenden Komponenten werden nun im folgenden näher erläutert.

Als Feststoffe werden in dieser Folie in erster Linie anorganische Feststoffe, vorzugsweise anorganische basische Feststoffe aus der Gruppe bestehend aus Oxiden, Mischoxiden, Silicaten, Sulfaten, Carbonaten, Phosphaten, Nitriden, Amiden, Iniden und Carbiden der Elemente der I., II., III. oder IV. Hauptgruppe oder der IV. Nebengruppe des Periodensystems; ein Polymer aus der Gruppe bestehend aus Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol, Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid, Polyamiden und Polyimiden; eine ein derartiges Polymer enthaltende Feststoffdispersion; oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon, eingesetzt.

Beispielshaft zu nennen sind insbesondere: Oxide, wie z. B. Calciumoxid, Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Magnesiumoxid und Titandioxid, Mischoxide, beispielsweise der Elemente Silicium, Calcium, Aluminium, Magnesium und Titan; Silicate, wie z. B. Leiter-, Ino-, Phyllo- und Tectosilicate, vorzugsweise Wollastonit, insbesondere hydrophobierter Wollastonit, Sulfate, wie z. B. Alkali- und Erdalkalimetallsulfate; Carbonate, beispielsweise Alkali- und Erdalkalimetallcarbonate, wie z. B. Calcium-, Magnesium-, Barium-, Lithium-, Kalium- und Natriumcarbonat; Phosphate, beispielsweise Apatite; Nitride; Amide; Inide; Carbide; Polymere, wie z. B. Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol, Polytetrafluorethylen und Polyvinylidenfluorid; Polyamide; Polyimide und andere Thermoplaste, Duomere und Mikrogele, Feststoffdispersionen, insbesondere solche, die die oben genannten Polymere enthalten, sowie Gemische aus zwei oder mehr der oben genannten Feststoffe.

Insbesondere sind zu nennen: Wollastonit (CaSiO_3), CaCO_3 , Mischoxide oder Mischcarbonate von Mg und Ca, wie z. B. Dolomit, in gemahlener bzw. gefällter Form, Silicate (SiO_2), Talk ($\text{SiO}_2 \cdot \text{MgO}$), Al_2O_3 , Kaolin ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) und synthetisch hergestellte Keramiken, Polymerpulver, die sich nicht in Elektrolytlösungsmitteln lösen, vorzugsweise die oben im einzelnen aufgeführten, sowie oberflächenbehandelte Füllstoffe, die z. B. mit elektrochemisch stabilen Silan-Kupplungsmitteln behandelt worden sind.

Weiterhin können als Feststoffe erfindungsgemäß anorganische Lithiumionen leitende Feststoffe, vorzugsweise ein anorganischer basischer Lithiumionen leitender Feststoff, eingesetzt werden.

Als Beispiele hierfür sind zu nennen: Lithiumborate, wie z. B. $\text{Li}_4\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_3(\text{BO}_2)_3$, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, LiBO_2 , wobei x eine Zahl von 0 bis 20 sein kann; Lithiumaluminat, wie z. B. $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{O}_4$, LiAlO_2 ; Lithiumaluminosilicate, wie z. B. Lithium enthaltende Zeolithe, Feldspate, Feldspatvertreter, Phyllo- und Inosilicate, und insbesondere $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ (Spodumen), $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ (Pettitit), $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ (Eucryptit), Glimmer, wie z. B. $\text{K}[\text{Li}(\text{Al})_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{F}-\text{OH})_2]/\text{K}[\text{Li}(\text{Al})_3[\text{AlSi}_4\text{O}_{10}(\text{F}-\text{OH})_2]$; Lithiumzeolithe, insbesondere solche in Faser-, Blatt- oder Würfelform, insbesondere solche mit der Formel $\text{Li}_{2z}\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, worin z der Wertigkeit entspricht, x 1,8 bis etwa 12 und y 0 bis etwa 8 ist; Lithiumcarbid, wie z. B. Li_2C_2 , Li_4C , Li_3N ; Lithiumoxide und -mischoxide, wie z. B. LiAlO_2 , Li_2MnO_3 , Li_2O , Li_2O_2 , Li_2MnO_4 , Li_2TiO_3 , Li_2NH , LiNH_2 ; Lithiumphosphate, wie z. B. Li_3PO_4 , LiPO_3 , LiAlFPO_4 , $\text{LiAl}(\text{OH})\text{PO}_4$, LiFePO_4 , LiMnPO_4 , Li_2CO_3 ; Lithiumsilicate in Form von Leiter-, Ino-, Phyllo- und Tectosilicaten, wie z. B. Li_2SiO_3 , Li_2SiO_4 , $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ und mechanisch gemahlene Produkte aus Li_2S , SiS_2 und Li_4SO_2 , wobei das ganz besonders bevorzugte Produkt aus diesen drei Komponenten die folgende Zusammensetzung hat: 95 Gew.-% ($0,6 \text{ Li}_2\text{S}-0,4 \text{ SiS}_2$), 5 Gew.-% Li_4SO_4 , und Li_6Si_2 ; Lithiumsulfate, wie z. B. Li_2SO_4 , LiHSO_4 , LiKSO_4 ; die bei der Diskussion der Kathodenschicht genannten Lithiumverbindungen, wobei bei deren Verwendung als Feststoff III die Anwesenheit von Leiruß ausgeschlossen ist; sowie Gemische aus zwei oder mehr der oben genannten Lithiumionen leitenden Feststoffe.

Besonders geeignet sind dabei basische Feststoffe. Unter basischen Feststoffen sollen dabei solche verstanden werden, deren Gemisch mit einem flüssigen, Wasser enthaltenden Verdünnungsmittel, das selbst einen pH-Wert von höchstens 7 aufweist, einen höheren pH-Wert als dieses Verdünnungsmittel aufweist.

Die Feststoffe sollten vorteilhafterweise in der als Elektrolyt verwendeten Flüssigkeit weitgehend unlöslich sowie im Batteriemedium elektrochemisch inert sein.

Besonders geeignet sind Feststoffe mit einer Primärpartikelgröße von 5 nm bis 30 Mikron, bevorzugt 0,01 bis 30 Mikron, besonders bevorzugt 0,01 bis 10 Mikron und insbesondere 0,1 bis 6 Mikron, wobei die angegebenen Partikelgrößen elektronenmikroskopisch ermittelt werden. Der Schmelzpunkt der Feststoffe liegt vorzugsweise über der für die elektrochemische Zelle üblichen Betriebstemperatur, wobei sich Schmelzpunkte von über 120°C , insbesondere von über

150°C, als besonders günstig erwiesen haben.

Dabei können die Feststoffe in ihrer äußeren Form symmetrisch sein, d. h. ein Größenverhältnis Höhe : Breite : Länge (Aspektverhältnis) von ungefähr 1 aufweisen und als Kugeln, Granalien, annähernd runde Gebilde, aber auch in Form von beliebigen Polyedern, wie z. B. als Quader, Tetraeder, Hexaeder, Octaeder oder als Bipyramide vorliegen, oder verzerrt oder unsymmetrisch sein, d. h. ein Größenverhältnis Höhe : Breite : Länge (Aspektverhältnis) von ungleich 1 aufweisen und z. B. als Nadeln, unsymmetrische Tetraeder, unsymmetrische Bipyramiden, unsymmetrische Hexaeder oder Octaeder, Lamellen, Plättchen oder als faserförmige Gebilde vorliegen. Sofern die Feststoffe als unsymmetrische Teilchen vorliegen, bezieht sich die oben angegebene Obergrenze für die Primärpartikelgröße auf die jeweils kleinste Achse.

Die Folie enthält den Feststoff in der Regel in einer Menge von 1 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 97 Gew.-% und besonders bevorzugt 10 bis 90 Gew.-%.

Außerdem enthält die erfindungsgemäße Membran als Matrix mindestens ein thermoplastisches Polyurethanelastomer mit mindestens einem Hartsegment und mindestens einem Weichsegment. Das thermoplastische Polyurethanelastomer liegt im allgemeinen in einer Menge von 1 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 95 Gew.-% und besonders bevorzugt 10 bis 90 Gew.-% vor.

Die verwendeten Hart- und Weichsegmente können gleicher oder unterschiedlicher Art sein, wobei deren Anzahl eins bzw. mehr betragen kann.

Im Prinzip kann man im Rahmen der vorliegenden Erfindung alle Polyurethanelastomere mit mindestens einem Hartsegment und mindestens einem Weichsegment einsetzen. Eine allgemeine Darstellung derartiger Polymere ist einem Aufsatz von D. Dieterich im Kunststoff Handbuch "Polyurethane", Carl Hanser Verlag, 3. Auflage, München 1993, S. 11-56, insbesondere S. 40-47, wo insbesondere segmentierte Polyurethane abgehandelt werden, zu entnehmen.

Als Polyurethanelastomere verwendet man vorzugsweise solche, die mindestens zwei thermoplastische, nichtelastische Polymerblöcke mit einer Schmelztemperatur über 100°C und einem mittleren Molekulargewicht von 240 bis 10.000 (Hartsegment) und zwischen den thermoplastischen, nichtelastischen Polymerblöcken einen elastomeren Block mit einer Glasübergangstemperatur unter 10°C, vorzugsweise unter -10°C, und einem mittleren Molekulargewicht von etwa 240 bis 100.000, vorzugsweise 1000 bis 10.000 enthalten.

Vorzugsweise verwendet man ein Polyurethanelastomer, bei dem der Schmelzpunkt des Hartsegments, das Kettenverlängerungsmittel und eine entsprechende Menge an Diisocyanat enthält, über 140°C, vorzugsweise über 160°C, liegt und das Weichsegment, das polymere Polyole enthält, Ether-, Ester- oder Carbonatbindungen oder eine Kombination von zwei oder mehr davon enthält.

Zur Herstellung des in der erfindungsgemäßen Membran verwendeten Polyurethanelastomers setzt man organische Diisocyanate, polymere Polyole und Kurzkettenverlängerungsmittel in an sich bekannter Weise miteinander um.

Als Polyurethanelastomere sind insbesondere zu nennen:

Polyurethane, die beispielsweise durch Umsetzung der folgenden Komponenten (a) bis (c) in an sich bekannter Weise erhältlich sind.

(a) Organische Diisocyanate mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise aliphatische Diisocyanate, wie z. B. 1,6-Hexamethyldiisocyanat, 2-Methyl-1,5-pentamethyldiisocyanat, 2-Ethyl-1,4-butyldiisocyanat oder Gemische aus mindestens zwei der genannten C₆-Alkyldiisocyanate, 1,5-Pentamethyldiisocyanat und 1,4-Butyldiisocyanat; cycloaliphatische Diisocyanate, wie z. B. 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat), 1,4- und/oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan (HMDI), 1,4-Cyclohexandiisocyanat, 1-Methyl-2,4-cyclohexandiisocyanat und 1-Methyl-2,6-cyclohexandiisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische, 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Dicyclohexylmethandiisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische; und vorzugsweise aromatische Diisocyanate, wie z. B. 2,4-Toluyldiisocyanat, Gemische aus 2,4- und 2,6-Toluyldiisocyanat, 3,3'-Dimethyl-4,4'-biphenyldiisocyanat (TODI), p-Phenyldiisocyanat (PDI), m-, p-Xylyldiisocyanat (XDI), 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), Gemische aus 2,4'- und 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, urethanmodifiziertes flüssiges 4,4'- und/oder 2,4-Diphenylmethandiisocyanat, 4,4'-Diisocyanato-1,2-diphenylethan (EDI) und 1,5-Naphthyldiisocyanat, m-Tetramethylxyldiisocyanat, p-Tetramethylxyldiisocyanat, und 1,5-Tetrahydronaphthyldiisocyanat sowie Gemische aus zwei oder mehr derartigen Verbindungen, wobei bevorzugt 1,5-Naphthyldiisocyanat, 4,4'-Bicyclohexylmethandiisocyanat, 1,6-Hexamethyldiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat-Isomerengemische mit einem 4,4'-Diphenylmethandiisocyanatgehalt von mehr als 96 Gew.-% und besonders bevorzugt 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat und 1,6-Hexamethyldiisocyanat eingesetzt werden.

(b) Polymere Polyole, wie z. B. Polyesterole, Polyetherole, vorzugsweise mit einem Äquivalentmolekulargewicht von 120 bis 8000, besonders bevorzugt 200 bis 3000 und ganz besonders bevorzugt 500 bis 2000, und hydroxylgruppenhaltige Polymere, wie z. B. Polyacetale, wie Polyoxymethylen und insbesondere wasserunlösliche Formale, z. B. Polybutandiolformal und Polyhexandiolformal, und aliphatische Polycarbonate, insbesondere solche aus Diphenylcarbonat und 1,6-Hexandiol, hergestellt durch Umesterung, mit den genannten Molekulargewichten. Die genannten Polyhydroxyverbindungen können als Einzelkomponenten oder in Form von Gemischen zur Anwendung kommen.

Die Polyesterole sind zweckmäßigerweise überwiegend lineare Polymere mit endständigen OH-Gruppen, bevorzugt solche mit zwei oder drei, insbesondere zwei endständigen OH-Gruppen. Die Säurezahl der Polyesterole ist kleiner als 10 und vorzugsweise kleiner als 3. Die Polyesterole lassen sich in einfacher Weise durch Veresterung von aliphatischen Dicarbonsäuren mit 4 bis 15 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, mit Glykolen mit 2 bis 25 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 2 bis 9 Kohlenstoffatomen, oder durch Polymerisation von Lactonen mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 3 bis 9 Kohlenstoffatomen, herstellen. Als Dicarbonsäuren lassen sich beispielsweise Fumarsäure, Glutarsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Sebacinsäure, Dodecansäure und vorzugsweise Adipinsäure und Bernsteinsäure einsetzen. Die Dicarbonsäuren können einzeln oder als Gemische verwendet werden. Zur Herstellung der Polyesterole kann es gegebenenfalls vorteilhaft sein, anstelle der Dicarbon-

säuren die entsprechenden Säurederivate, wie z. B. Carbonsäureanhydride oder Carbonsäurechloride, zu verwenden. Als Lactone für die Herstellung der Polyesterole eignen sich beispielsweise α,α -Dimethyl- β -propiolacton, γ -Butyrolacton und vorzugsweise ϵ -Caprolacton.

Die Polyetherole sind im wesentlichen lineare, endständige Hydroxylgruppen aufweisende Verbindungen, die Etherbindungen enthalten. Geeignete Polyetherole können leicht durch Polymerisation von cyclischen Ethern, wie z. B. Tetrahydrofuran, oder durch Umsetzung von einem oder mehreren Alkylenoxiden mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest mit einem Startermolekül, das zwei gebundene aktive Wasserstoffatome enthält, hergestellt werden. Als Alkylenoxide seien beispielsweise Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, Epichlorhydrin, 1,2-Butylenoxid und 2,3-Butylenoxid genannt. Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Gemisch verwendet werden. Als Startermolekül kommen beispielsweise Wasser, Glykole, wie z. B. Ethylenglykol, Propylenglykol, 1,4-Butandiol und 1,6-Hexandiol, Amine, wie z. B. Ethylendiamin, Hexamethyldiamin und 4,4'-Diaminodiphenylmethan, und Aminoalkohole, wie z. B. Ethanolamin, in Betracht. Geeignete Polyesterole und Polyetherole sowie deren Herstellung sind beispielsweise in EP-B 416 386, geeignete Polycarbonatdirole, vorzugsweise solche auf Basis von 1,6-Hexandiol, sowie deren Herstellung beispielsweise in US-A 4,131,731 beschrieben. Die polymeren Polyole können funktionelle Gruppen, beispielsweise neutrale Gruppen wie Siloxangruppen, basische Gruppen wie insbesondere tertiäre Aminogruppen oder saure Gruppen oder deren Salze oder Gruppen, die leicht in saure Gruppen übergehen, tragen, die über einen mehrwertigen Alkohol eingeführt werden. Vorzugsweise kann man Diolkomponenten, die derartige Gruppen tragen, beispielsweise N-Methyldiethanolamin, N,N-Bis(hydroxyethyl)aminomethylphosphonsäurediethylester oder N,N-Bis(hydroxyethyl)-2-aminoessigsäure-(3-sulfopropyl)ester oder Dicarbonsäuren, die derartige Gruppen tragen und für die Herstellung von Polyesterolen verwendet werden können, beispielsweise 5-Sulfoisophthalsäure, einsetzen. Saure Gruppen sind insbesondere die Phosphorsäure-, Phosphonsäure-, Schwefelsäure-, Sulfonsäure-, Carboxyl- oder Ammoniumgruppe. Gruppen, die leicht in saure Gruppen übergehen, sind beispielsweise die Estergruppe und Salze, vorzugsweise der Alkalimetalle wie Lithium, Natrium oder Kalium.

Vorzugsweise verwendet man als polymere Polyole vom Polyestertyp Polyethylenadipat, Polyethylenbutylenadipat, Polybutylenadipat, Polybutylenhexanadipat, Polyhexanadipat, Dirole vom Polyethertyp, wie z. B. Polyethylen-glykol, Polypropylenglykol, Polyethylenpropylenglykol und Polytetramethylenglykol, sowie solche vom Polycarbonatyp, wie z. B. Polyhexancarbonatdiol.

(c) Kettenverlängerungsmittel:

Vorteilhafterweise verwendet man in Mengen bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Alkohole, aliphatische Dirole mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, beispielsweise 1,2-Ethandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,5-Pentandiol, Nonandiol, 1,2-Propandiol, 1,10-Decandiol, 2-Methyl-1,3-propandiol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, 2-Methyl-2-butyl-1,3-propandiol, 2,2-Dimethyl-1,4-butandiol, 1,4-Dimethylolcyclohexan, Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester, Diethylenglykol, Triethylenglykol und Methyldiethanolamin oder aromatisch-aliphatische oder aromatischcycloaliphatische Dirole mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen, wobei als aromatische Strukturen heterocyclische Ringsysteme oder vorzugsweise isocyclische Ringsysteme wie Naphthalin- oder insbesondere Benzolderivate wie Bisphenol A, doppelt symmetrisch ethoxyliertes Bisphenol A, Hydrochinon, doppelt symmetrisch propoxyliertes Bisphenol A oder höher ethoxylierte oder propoxylierte Bisphenol-A-Derivate oder Bisphenol-F-Derivate oder auch Gemische solcher Verbindungen in Betracht kommen, sowie Mischungen solcher Verbindungen.

Zweckmäßig ist aber auch die Verwendung von Estern von Terephthalsäure und Alkandiolen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Terephthalsäure(bis)ethandiol oder -1,4-butandiol, Hydroxyalkylenestern von Hydrochinon, wie z. B. 1,4-Di(β -hydroxyethyl)hydrochinon, (cyclo)aliphatischen Diaminen, wie z. B. 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodicyclohexylmethan, 1-Amino-3,3,5-trimethyl-5-aminomethylcyclohexan, Ethylendiamin, 1,2- und 1,3-Propylendiamin, N-Methyl-1,3-propylendiamin, N,N'-Dimethylethylendiamin, und aromatischen Diaminen, wie z. B. 2,4- und 2,6-Toluylendiamin, 3,5-Diethyl-2,4-toluylendiamin und 3,5-Diethyl-2,6-toluylendiamin und mit primären Alkylgruppen ortho-di-, tri- oder tetrasubstituiertem 4,4'-Diaminodiphenylmethan. Wie aus der obigen Definition bereits ersichtlich ist, haben die Kettenverlängerungsmittel (c) in der Regel ein Molekulargewicht im Bereich von 60 bis 499, vorzugsweise von 60 bis 300.

Vorteilhafterweise verwendet man in Mengen bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Alkohole, aliphatische Triole mit 3 bis 15 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 3 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Trimethylolpropan oder Glycerin, das Reaktionsprodukt solcher Verbindungen mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid sowie Gemische derartiger Verbindungen.

Bevorzugt setzt man als Kettenverlängerungsmittel Ethylenglykol, 1,4-Butandiol, Hexandiol und Ethylendiamin ein.

(d) Geeignete Katalysatoren, welche insbesondere die Reaktion zwischen den NCO-Gruppen der Diisocyanate (a) und den Hydroxylgruppen der Komponenten (b) und (c) beschleunigen, sind die nach dem Stand der Technik bekannten und üblichen tertiären Amine, wie z. B. Triethylamin, Dimethylcyclohexylamin, N-Methylmorpholin, N,N'-Dimethylpiperazin, 2-(Dimethylaminoethoxy)ethanol, Diazabicyclo(2,2,2)octan und ähnliche Verbindungen, wie z. B. insbesondere organische Metallverbindungen wie Titansäureester, Eisenverbindungen, wie z. B. Eisen(III)-acetylacetonat, Zinnverbindungen, wie z. B. Zinndiacetat, Zinndioctoat, Zinndilaurat oder Zinndialkylsalze aliphatischer Carbonsäuren, wie z. B. Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat und ähnliche Verbindungen. Die Katalysatoren werden üblicherweise in Mengen von 0,002 bis 0,1 Teilen pro 100 Teile Polyol (b) eingesetzt.

(e) Neben den Katalysatoren können den Komponenten (a) bis (c) auch übliche Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe (e) hinzugefügt werden. Genannt seien beispielsweise oberflächenaktive Substanzen, Flammenschutzmittel, Keimbildner, Oxidationsverzögerer, Stabilisatoren, Inhibitoren, Stabilisatoren gegen Hydrolyse, Licht, Wärme und Verfärbung sowie Weichmacher.

Die Herstellung von Polyurethanelastomeren z. B. aus den beschriebenen Ausgangskomponenten ist im Stand der Technik gut bekannt. Man kann beispielsweise das (a), (b), (c) und gegebenenfalls (d) und/oder (e) enthaltende Reaktionsgemisch nach dem gut bekannten one-shot-Verfahren oder nach dem Prepolymerverfahren z. B. in einem Reaktionsextruder und/oder unter Verwendung einer üblichen Bandanlage umsetzen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kann man auch das oben definierte Polyurethanelastomer vernetzen, gegebenenfalls zusammen mit den anderen Bestandteilen der erfindungsgemäßen Membran. Hierzu kann man im allgemeinen polyfunktionelle Monomere und/oder Oligomere in einer Menge von bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 30 Gew.-% und besonders bevorzugt in einer Menge von 1 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das thermoplastische Polyurethanelastomer, zusetzen. Als polyfunktionelle Monomere und Oligomere kann man zweckmäßigerweise diejenigen einsetzen, die in der Polymerchemie üblicherweise zur Vernetzung Anwendung finden, einschließlich denjenigen, die oben als Polyole aufgeführt wurden.

Als bevorzugte vernetzende Verbindungen seien im einzelnen genannt: Acryl- und Methacrylsäureester von Ethylen glykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol und deren Gemische; Acryl- und Methacrylsäureester von Propylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Tetrapropylenglykol und deren Gemische; Acryl- und Methacrylsäureester von Glycerin, Diglycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Saccharose, Sorbit, Butandiol, Pentandiol, Hexandiol, Heptandiol, Octandiol, Nonandiol; Cyclopentadiendiol, Cyclooctadiendiol und Ethylenoxid- oder Propylenoxid-Addukte der Polyole; Ethylenoxid- und Propylenoxid-Addukte von Bisphenol A, Bisphenol F sowie Hydrochinone.

Außerdem kann man auf an sich bekannte Art und Weise eine Vernetzung mit epoxidgruppenhaltigen Monomeren, Oligomeren und Polymeren durchführen.

Falls die Membranschichten vernetzt werden sollen, so kann dies auf an sich bekannte Art und Weise erfolgen, beispielsweise durch Bestrahlung mit ionischer oder ionisierender Strahlung oder einem Elektronenstrahl, vorzugsweise mit einer Beschleunigungsspannung von 20 bis 2000 kV und einer Strahlungsdosis von 5 bis 50 Mrad, oder ultraviolettem oder sichtbarem Licht, wobei man vorteilhafterweise einen Initiator, wie z. B. Benzildimethylketal oder 1,3,5-Trimethylbenzoyltriphenylphosphinoxid, in Mengen von insbesondere höchstens 1 Gew.-%, bezogen auf die in den Ausgangsmaterialien zu vernetzenden Bestandteile, zusetzt und die Vernetzung im allgemeinen über einen Zeitraum von 0,5 bis 15 Minuten, vorteilhafterweise unter Inertgas, wie z. B. Stickstoff oder Argon, erfolgt; durch thermische radikalische Polymerisation, vorzugsweise bei Temperaturen über 60°C, wobei man vorteilhafterweise einen Initiator, wie z. B. Azobisisobutyronitril, im allgemeinen in Mengen von höchstens 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die in den Ausgangsmaterialien zu vernetzenden Bestandteile, zusetzt; durch elektrochemisch induzierte Polymerisation oder durch ionische Polymerisation, beispielsweise säurekatalysierte kationische Polymerisation, wobei als Katalysatoren in erster Linie Säuren, vorzugsweise Lewis-Säuren, wie z. B. BF_3 oder insbesondere LiB_4 oder LiPF_6 , zur Anwendung kommen. Lithiumionen enthaltende Katalysatoren, beispielsweise LiBF_4 oder LiPF_6 , können hierbei vorteilhafterweise als Leitsalz im Separator verbleiben.

Als Polyurethanelastomere verwendet man im Rahmen der vorliegenden Erfindung vorzugsweise solche aus polymeren Glykolen, Kurzkettenverlängerern und Diisocyanaten, unter welchen besonders bevorzugte Polyurethanelastomere die folgende Zusammensetzung aufweisen:

Gehalt an polymerem Glykol:

97 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 95 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 90 bis 45 Gew.-%, bezogen auf das Polyurethan;

Äquivalentmolekulargewicht der polymeren Glykole im Bereich von 120 bis 6000, vorzugsweise 200 bis 3000 und besonders bevorzugt von 500 bis 2000;

NCO/OH-Verhältnis bei der Polyurethansynthese im Bereich von 0,95 bis 1,05, vorzugsweise von 0,97 bis 1,02 und besonders bevorzugt von 0,99 bis 1,01.

Bevorzugt sind auch solche aus polymeren Polyolen, Kurzkettenverlängerern, Vernetzern und Diisocyanaten mit der folgenden Zusammensetzung:

Gehalt an polymerem Polyol:

97 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 95 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 90 bis 45 Gew.-%, bezogen auf das Polyurethan;

Äquivalentmolekulargewicht der polymeren Polyole im Bereich von 120 bis 6000, vorzugsweise 200 bis 3000 und besonders bevorzugt von 500 bis 2000;

NCO/OH-Verhältnis bei der Polyurethansynthese im Bereich von 0,95 bis 1,05, vorzugsweise von 0,97 bis 1,02 und besonders bevorzugt von 0,99 bis 1,01.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet man vorzugsweise thermoplastische Polyurethanelastomere (TPU), bei denen im Grunde die gleichen Komponenten (a) und (c) bis (e) zur Anwendung kommen. Um ein Polyurethanelastomer, das auch die Eigenschaft der Thermoplastizität aufweist, zu erhalten, muß man jedoch überwiegend difunktionelle polymere Polyole einsetzen, d. h. die durchschnittliche Funktionalität der Komponente (b) liegt vorzugsweise im Bereich von 1,8 bis 2,6, besonders bevorzugt im Bereich von 1,9 bis 2,2. Diese TPUs sind also überwiegend linear, d. h. überwiegend unvernetzt, was aber, wie bezüglich der Polyurethanelastomere oben ausgeführt wurde, im breiteren Rahmen der Erfindung nicht ausgeschlossen ist.

Was die polymeren Polyole (b) betrifft, so kann man auch für die Herstellung der TPUs allgemein die gleichen polymeren Polyole und hydroxylgruppenhaltigen Polymere einsetzen, die oben bereits bezüglich der polymeren Polyole (b) erwähnt wurden.

Vorzugsweise verwendet man Polyetherole auf Basis von 1,2-Propylenoxid und Ethylenoxid, wobei es sich bei mehr als 50%, vorzugsweise 60 bis 100%, der OH-Gruppen um primäre Hydroxylgruppen handelt und zumindest ein Teil des Ethylenoxids als endständiger Block angeordnet ist, und insbesondere Polyoxytetramethylenglykole (Polytetrahydrofuran). Die für die TPUs verwendeten, im wesentlichen linearen Polyetherole weisen im allgemeinen Molekulargewichte von 120 bis 8000, vorzugsweise von 500 bis 8000, besonders bevorzugt 500 bis 6000, insbesondere 500 bis 3500 und ganz besonders bevorzugt 500 bis 2000 auf. Sie können einzeln oder in Form von Gemischen aus 2 oder mehr davon ein-

gesetzt werden.

Derartige Polyesterole können z. B. aus üblichen Dicarbonsäuren mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Bernsteinsäure, Glutarsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Adipinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure und/oder Terephthalsäure und bekannten polyfunktionellen Alkoholen, wie z. B. Ethandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,10-Decandiol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, 1,2-Pro-

pandiol, Diethylen glykol und/oder Dipropylenglykol, hergestellt werden.
Geeignet sind ferner Ester der Kohlensäure mit geeigneten Diolen, insbesondere solchen mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie z. B. 1,4-Butandiol und/oder 1,6-Hexandiol, Kondensationsprodukte von omega-Hydroxycarbonsäuren, wie z. B. omega-Hydroxycapronsäure, und vorzugsweise Kondensationsprodukte von Lactonen, beispielsweise gegebenenfalls substituierten omega-Caprolactonen.

Als Polyesterole verwendet man zweckmäßigerweise Alkandiol-polyadipate mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen in der Alkylengruppe, wie z. B. Ethandiol-polyadipat, 1,4-Butandiol-polyadipat, Ethandiol-1,4-butandiol-polyadipat, 1,6-Hexandiol-neopentylglykol-polyadipat, Polycaprolacton und insbesondere 1,6-Hexandiol-1,4-butandiol-polyadipat.

Die Polyesterole haben vorzugsweise Molekulargewichte (Gewichtsmittel) von 500 bis 6000, besonders bevorzugt 500 bis 3500 und noch weiter bevorzugt 500 bis 2000.

Zur Erzielung der gemeinhin gewünschten Härte der TPUs und ihrer Schmelzpunkte werden die Komponenten (b) und (c) in der Regel in einem Molverhältnis (b) : (c) von 1 : 0,8 bis 1 : 10, vorzugsweise 1 : 1 bis 1 : 6,4, variiert, wobei die Härte und der Schmelzpunkt des TPUs mit höheren Diolmengen zunehmen.

Vorzugsweise verwendet man TPUs auf Basis von:

- (a) 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI) und/oder Hexamethylen-diisocyanat,
- (b) Polyoxymethylen glykol, Polyetherolen auf Basis von 1,2-Propylenoxid und Ethylenoxid und/oder Polyesterolen auf Basis von Alkandiolpolyadipaten mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen in der Alkylengruppe und
- (c) 1,2-Ethandiol, 1,4-Butandiol, Ethandiol und/oder 1,6-Hexandiol, wobei das Verhältnis der Isocyanatgruppen der Komponente (a) zur Summe der Komponenten (b) und (c) vorzugsweise im Bereich von 1 : 0,9 bis 1 : 1,1 liegt und (b) und (c) besonders bevorzugt in einem Molverhältnis (b) : (c) von 1 : 1 bis 1 : 6,4 eingesetzt werden.

Außerdem kann die erfindungsgemäße Membran auch noch andere thermoplastische Polymere enthalten, wie z. B. Polyethylenoxid, Copolymere auf Basis von Polyvinylidendifluorid, Polyacrylnitril und Poly(meth)acrylate, wie z. B. Polymethylmethacrylat. Bei Verwendung dieser anderen Polymere liegt deren Anteil im Bereich von 5 bis 400 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile des thermoplastischen Polyurethanelastomers.

Die oben definierten thermoplastischen Polyurethanelastomere können nach allgemein bekannten Verfahren hergestellt werden.

Die erfindungsgemäße Folie kann auch noch einen Weichmacher enthalten.

Als Weichmacher können aprotische Lösungsmittel, vorzugsweise solche, die Lithiumionen solvatisieren, beispielsweise Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Dipropylcarbonat, Diisopropylcarbonat, Dibutylcarbonat, Ethylencarbonat und Propylencarbonat; Oligoalkylenoxide, wie z. B. Dibutylether, Di-tert.-butylether, Dipentylether, Dihexylether, Diheptylether, Dioctylether, Dinonylether, Didecylether, Didodecylether, Ethylenglykoldimethylether, Ethylenglykoldiethylether, 1-tert.-Butoxy-2-methoxyethan, 1-tert.-Butoxy-2-ethoxyethan, 1,2-Dimethoxypropan, 2-Methoxyethylether, 2-Ethoxyethylether, Diethylen glykoldibutylether, Dimethylen glykol-tert.-butylmethylether, Triethylen glykoldimethylether, Tetraethylen glykoldimethylether, γ -Butyrolacton und Dimethylformamid; Kohlenwasserstoffe der Formel C_nH_{2n+2} mit $7 < n < 50$; organische Phosphorverbindungen, insbesondere Phosphate und Phosphonate, wie z. B. Trimethylphosphat, Triethylphosphat, Tripropylphosphat, Tributylphosphat, Triisobutylphosphat, Tripentylphosphat, Trihexylphosphat, Trioctylphosphat, Tris(2-ethylhexyl)phosphat, Tridecylphosphat, Diethyl-n-butylphosphat, Tris(butoxyethyl)phosphat, Tris(2-methoxyethyl)phosphat, Tris(tetrahydrofuryl)phosphat, Tris(1H,1H,5H-octafluoropentyl)phosphat, Tris(1H,1H-trifluorethyl)phosphat, Tris(2-(diethylamino)ethyl)phosphat, Diethylethylphosphonat, Dipropylpropylphosphonat, Dibutylbutylphosphonat, Dihexylhexylphosphonat, Dioctyloctylphosphonat, Ethyldimethylphosphonoacetat, Methyl-diethylphosphonoacetat, Triethylphosphonoacetat, Dimethyl(2-oxopropyl)phosphonat, Diethyl(2-oxopropyl)phosphonat, Dipropyl(2-oxopropyl)phosphonat, Ethyldiethoxyphosphinylformiat, Trimethylphosphonoacetat, Triethylphosphonoacetat, Tripropylphosphonoacetat und Tributylphosphonoacetat; organische Schwefelverbindungen, wie z. B. Sulfate, Sulfonate, Sulfoxide, Sulfone und Sulfite, wie z. B. Dimethylsulfid, Diethylsulfid, Glykolsulfid, Dimethylsulfon, Diethylsulfon, Diethylpropylsulfon, Dibutylsulfon, Tetramethylensulfon, Methylsulfolan, Dimethylsulfoxid, Diethylsulfoxid, Dipropylsulfoxid, Dibutylsulfoxid, Tetramethylensulfoxid, Ethylmethansulfonat, 1,4-Butandiolbis(methansulfonat), Diethylsulfat, Dipropylsulfat, Dibutylsulfat, Dihexylsulfat, Dioctylsulfat und SO_2ClF ; Nitrile, wie z. B. Acetonitril;

Dispergiermittel, insbesondere mit Tensidstruktur; sowie deren Gemische verwendet werden.

Der Weichmachergehalt in der Folie beträgt, bezogen auf die darin befindliche Zusammensetzung (d. h. die Summe von thermoplastischem Polyurethanelastomer plus Feststoff) 0 bis 200 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 100 Gew.-% und besonders bevorzugt 0 bis 70 Gew.-%.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann in einem anorganischen, vorzugsweise aber einem organischen flüssigen Verdünnungsmittel gelöst oder dispergiert werden, wobei die resultierende Mischung eine Viskosität von vorzugsweise 100 bis 50.000 mPa · s aufweisen sollte, und anschließend in an sich bekannter Weise, wie z. B. durch Spritzen, Gießen, Tauchen, Spincoaten, Walzenbeschichtung oder Bedrucken im Hoch-, Tief-, Flach- oder Siebdruck auf ein Trägermaterial aufgetragen werden. Die weitere Verarbeitung kann nach üblichen Verfahren erfolgen, beispielsweise durch Entfernen des Verdünnungsmittels und Aushärten des Bindemittels.

Als organische Verdünnungsmittel eignen sich aliphatische Ester, insbesondere Tetrahydrofuran und Dioxan, Kohlenwasserstoffe, insbesondere Kohlenwasserstoffgemische wie Lösungsmittel, Toluol und Xylol, aliphatische Ester, insbesondere Essigsäureethylester und Essigsäurebutylester, und Ketone, insbesondere Aceton, Ethylmethylketon, Cyclo-

hexanon, Diethylformamid, Chloroform, 1,1,2,2-Tetrachlorethan und Diethylacetamid. Es können auch Gemische solcher Verdünnungsmittel eingesetzt werden.

Als Trägermaterial kommen die üblicherweise für Elektroden verwendeten Materialien, vorzugsweise Metalle wie Aluminium und Kupfer, in Betracht. Ferner können temporäre Zwischenträger, wie z. B. Folien, insbesondere Polyesterfolien wie Polyethylenterephthalatfolien, verwendet werden. Solche Folien können vorteilhaft mit einer Trennschicht, vorzugsweise aus Polysiloxanen, versehen sein.

Ebenso kann die Herstellung der Festelektrolyte und Separatoren aus der Zusammensetzung thermoplastisch, beispielsweise durch Spritzgießen, Gießen, Pressen, Kneten oder Extrudieren, gegebenenfalls mit anschließender Kalandrierung der beschriebenen erfindungsgemäßen Mischung, erfolgen.

Nach der Folienbildung können flüchtige Komponenten, wie z. B. Lösungsmittel oder Weichmacher, entfernt werden.

Soll die erfindungsgemäße Folie als Festelektrolyt oder Kathode in einer elektrochemischen Zelle verwendet werden, so sollte man eine dissoziierbare, Lithiumkationen enthaltende Verbindung, ein sogenanntes Leitsalz, und gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe, wie z. B. insbesondere organische Lösungsmittel, einen sogenannten Elektrolyten, der vorzugsweise unter den oben genannten Weichmachern ausgewählt wird, einarbeiten.

Diese Stoffe können teilweise oder vollständig bei der Herstellung der Folie aus der Zusammensetzung beigemischt oder nach der Herstellung der Folie in diese eingebracht werden.

Als Leitsalze können die allgemein bekannten und beispielsweise in der EP-A 0 096 629 beschriebenen Leitsalze verwendet werden.

Als Leitsalze werden erfindungsgemäß vorzugsweise LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_2$, $\text{LiCl}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_2$, $\text{Li}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3)$, wobei n jeweils 2 bis 20 ist, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$, LiAlCl_4 , LiSiF_6 , LiSbF_6 oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon verwendet, wobei die Verwendung von LiBF_4 oder LiPF_6 bevorzugt ist.

Diese Leitsalze werden in Mengen von 0,1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das die jeweilige Schicht bildende Material, eingesetzt.

Die erfindungsgemäße Folie weist im allgemeinen eine Dicke von 3 bis 500 Mikron, vorzugsweise 5 bis 500 Mikron und besonders bevorzugt 10 bis 200 Mikron auf.

Die Erfindung betrifft auch einen Verbundkörper, enthaltend mindestens eine erste Schicht, die eine elektronenleitende, elektrochemisch aktive Verbindung enthält, und mindestens eine zweite Schicht, die die erfindungsgemäße Membran und keine elektronenleitende, elektrochemisch aktive Verbindung enthält.

Der Verbundkörper, der vorzugsweise ebenfalls in Form einer Folie vorliegt, hat im allgemeinen eine Gesamtdicke von 15 bis 1500 Mikron, insbesondere 50 bis 500 Mikron.

Die erste Schicht stellt vorzugsweise eine herkömmliche Kathode in Folienform dar und enthält somit eine allgemein für Kathoden verwendete elektronenleitende, elektrochemisch aktive Verbindung, vorzugsweise eine Lithiumverbindung. Zu nennen sind dabei insbesondere:

LiCoO_2 , LiNiO_2 , Li_xMnO_2 ($0 < x \leq 1$), $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 < x \leq 2$), Li_xMoO_2 ($0 < x \leq 2$), Li_xMnO_3 ($0 < x \leq 1$), Li_xMnO_2 ($0 < x \leq 2$), $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 < x \leq 2$), $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_4$ ($0 < x \leq 2,5$), $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_3$ ($0 < x \leq 3,5$), Li_xVO_2 ($0 < x \leq 1$), Li_xWO_2 ($0 < x \leq 1$), Li_xWO_3 ($0 < x \leq 1$), Li_xTiO_2 ($0 < x \leq 1$), $\text{Li}_x\text{Ti}_2\text{O}_4$ ($0 < x \leq 2$), Li_xRuO_2 ($0 < x \leq 1$), $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 < x \leq 2$), $\text{Li}_x\text{Fe}_3\text{O}_4$ ($0 < x \leq 2$), $\text{Li}_x\text{Cr}_2\text{O}_3$ ($0 < x \leq 3$), $\text{Li}_x\text{Cr}_3\text{O}_4$ ($0 < x \leq 3,8$), $\text{Li}_x\text{V}_3\text{S}_5$ ($0 < x \leq 1,8$), $\text{Li}_x\text{Ta}_2\text{S}_2$ ($0 < x \leq 1$), Li_xFeS ($0 < x \leq 1$), Li_xFeS_2 ($0 < x \leq 1$), Li_xNbS_2 ($0 < x \leq 2,4$), Li_xMoS_2 ($0 < x \leq 3$), Li_xTiS_2 ($0 < x \leq 2$), Li_xZrS_2 ($0 < x \leq 2$), Li_xNbSe_2 ($0 < x \leq 3$), Li_xVSe_2 ($0 < x \leq 1$), Li_xNiPS_2 ($0 < x \leq 1,5$), Li_xFePS_2 ($0 < x \leq 1,5$).

Nach einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung fungiert die erfindungsgemäße Folie als zweite Schicht in einem Verbundkörper, der mindestens eine erste Schicht enthält, wobei sie vorzugsweise eine herkömmliche Anode in Folienform darstellt und somit eine allgemein für Anoden verwendete elektronenleitende, elektrochemisch aktive Verbindung enthält.

Insbesondere seien Lithium, Lithium enthaltende Legierungen, mikronisierter Ruß, natürlicher und synthetischer Graphit, synthetisch graphitierter Kohlestaub und Kohlefasern, Oxide, wie z. B. Titanoxid, Zinkoxid, Zinnoxid, Molybdänoxid, Wolfranoxid, Carbonate, wie z. B. Titancarboxid, Molybdäncarbonat und Zinkcarbonat genannt.

Die mindestens eine erste Schicht, die alternativ als Kathode oder Anode verwendet wird, enthält ferner bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Folie, an Leitruß.

Die vorliegende Erfindung betrifft ferner einen Verbundkörper, der insbesondere in elektrochemischen Zellen eingesetzt werden kann, vorzugsweise in Form einer Folie, besonders bevorzugt in Form einer Folie mit einer Gesamtdicke von 15 bis 1500 Mikron, insbesondere mit einer Gesamtdicke von 50 bis 500 Mikron, enthaltend mindestens eine erste Schicht, die eine elektronenleitende, elektrochemisch aktive Verbindung enthält, und mindestens eine zweite Schicht, die keine elektronenleitende, elektrochemisch aktive Verbindung enthält, wobei letztere Schicht die erfindungsgemäße Mischung enthält.

Die vorliegende Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung eines derartigen Verbundkörpers, bei dem man:

- (I) mindestens eine erste Schicht, wie sie oben definiert ist, herstellt,
- (II) mindestens eine zweite Schicht, wie sie oben definiert ist, herstellt, und
- (III) anschließend die mindestens eine erste Schicht und die mindestens eine zweite Schicht durch ein übliches Beschichtungsverfahren zusammenbringt.

Vorzugsweise wird die mindestens eine zweite Schicht auf einem temporären Träger hergestellt. Dabei können erfindungsgemäß üblicherweise verwendete temporäre Träger, wie z. B. eine Trennfolie aus einem Polymer oder einem vorzugsweise beschichteten Papier, wie z. B. eine silicisierte Polyesterfolie, eingesetzt werden. Die Herstellung der zweiten Schicht ist jedoch auch auf einem permanenten Träger, wie z. B. einer Ableitelektrode, oder auch ganz ohne Träger möglich.

Das Zusammenbringen bzw. die Herstellung der oben definierten Schichten kann durch drucklose Verfahren zur Beschichtung bzw. Herstellung von Folien, wie z. B. durch Gießen oder Rakeln, sowie durch Verfahren unter Druck, wie z. B. Extrudieren, erfolgen.

Die Befüllung eines derartigen Verbundkörpers mit dem Elektrolyten und dem Leitsalz kann sowohl vor dem Zusammenbringen als auch vorzugsweise nach dem Zusammenbringen der Schichten, gegebenenfalls nach dem Kontaktieren mit geeigneten Ableitelektroden, z. B. einer Metallfolie, oder sogar nach dem Einbringen des Verbundkörpers in ein Batteriegehäuse erfolgen, wobei die spezielle mikroporöse Struktur der Schichten bei Verwendung der erfindungsgemäßen Mischung, insbesondere bedingt durch die Anwesenheit des oben definierten Feststoffs im Separator und gegebenenfalls in den Elektroden, das Aufsaugen des Elektrolyten und des Leitsalzes und die Verdrängung der Luft in den Poren ermöglicht. Das Befüllen kann bei Temperaturen von 0°C bis etwa 100°C in Abhängigkeit vom verwendeten Elektrolyten durchgeführt werden.

Die vorliegende Erfindung betrifft außerdem eine elektrochemische Zelle, die eine wie oben definierte Membran bzw. einen wie oben definierten Verbundkörper enthält.

Die Erfindung betrifft weiter die Verwendung der wie hier definierten Membran als Separator in elektrochemischen Zellen.

Wie oben ausgeführt, stellt die vorliegende Erfindung eine Membran bereit, die sich insbesondere zur Verwendung als Separator in elektrochemischen Zellen eignet und die folgenden Kennzeichen aufweist:

1. Der Lithiumionentransfer durch die erfindungsgemäße Membran ist beachtlich gut;
2. Die erfindungsgemäße Membran ist wärmebeständig und zeigt unterhalb von 200°C keinerlei Schrumpfung;
3. Die Membran kann um 180° gebogen werden, ohne dabei beschädigt zu werden, was insbesondere für prismatische Zellen, d. h. solche vom rechteckigen Typ, wichtig ist, in denen diese Membranen besonders zweckmäßig als Separatoren eingesetzt werden können;
4. Die bereitgestellte Membran besitzt auch elastische Eigenschaften und ermöglicht somit die Aufrechterhaltung eines guten Kontakts mit der Anode und/oder Kathode;
5. Die Membran läßt sich auf eine Kathoden- oder Anodenfläche heißlaminieren, was den gewünschten guten Kontakt zwischen diesen Oberflächen und der erfindungsgemäßen Membran gewährleistet;
6. Selbst nach Eintauchen in den Elektrolyten ist die mechanische Festigkeit der erfindungsgemäßen Membran sehr gut;
7. Die Herstellung der Membran ist als sehr wirtschaftlich zu erachten;
8. Die erfindungsgemäße Membran weist eine gute Benetzbarkeit für Elektrolytlösungen auf.

Die Erfindung wird nun anhand der folgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele

Allgemeine Verfahrensweise zur Herstellung von Gießfolien

20 g eines mit einem Silankupplungsmittel oberflächenbehandelten Wollastonits (Tremi 283-600MST, Quarzwerke French) mit einer mittleren Partikelgröße von 3 Mikron, dessen wäßrige Suspension einen pH-Wert von 8,5 aufwies, werden mit einem Schnellrührer in 100 g THF (Tetrahydrofuran) dispergiert. Zu dieser Mischung wurden 9,0 g eines thermoplastischen Polyurethanelastomers (Elastollan 680-50, Takeda Badische Urethane Ltd.; Polyestertyp, IIS-A-Härte 80 A) gegeben und bei 55°C unter Rühren gelöst.

Dann wurde das Gemisch bei 50°C mit einer Rakel mit einem Gießspalt von 390 Mikron auf eine silikonbehandelte PET-Folie aufgetragen, das Verdünnungsmittel innerhalb von 15 Minuten entfernt und die erhaltene Folie in einem Vakuumofen 1 h bei 110°C getrocknet.

Batterieprüfung

(a) Zusammenbau einer Zelle

Hierbei wurde eine Flachzelle (IIS-Zelle, Hohsen Corp.) verwendet (positive Elektrode und negative Elektrode: Durchmesser 16 mm, und Separator: Durchmesser 20 mm). Die negative Elektrode (mit Graphit beschichtete Kupferfolie) wird auf den Boden der HS-Zelle gestellt, wonach zur Abdeckung der gesamten negativen Oberfläche ein Separator aufgelegt und die Anordnung durch Auflegen eines Teflon-Spacers (Führung) fixiert wurde. Dann wurde eine positive Elektrode (mit LiCoO₂ beschichtete Aluminiumschicht) in ein Loch im Teflon-Spacer gesteckt, wonach eine Druckplatte in ein Loch in der Teflon-Führung gesteckt wurde und anschließend die Elektrolytlösung (1 mol LiPF₆ in 1 Liter EC/MEC-Lösungsmittel (EC/MEC = 4/6; EC = Ethylencarbonat, MEC = Methylencarbonat)) zugeführt wurde. Nach Aufsetzen eines oberen Flansches, eines Spacerstabs und einer Feder wurde die Zelle in eine Vakuumkammer eingebracht und zur Entfernung des restlichen Gases in der Zelle zweimal vakuumbehandelt. Nach Aufsetzen der Verschlusskappe wurden die Ladungs-/Entladungskapazität und die Zyklisierfähigkeit der hergestellten Zelle mit einem Batterieprüfgerät von Toyo System geprüft. Alle Arbeiten werden in Argonatmosphäre in einer Glove-Box (MB 200MOD von MBRAUN) durchgeführt.

(b) Aufladungs-/Entladungsprüfung und Zyklusprüfung

Für diese Prüfungen wurde ein Toscat-3100-System (TOYO SYSTEM CO. LTD) verwendet. Zunächst wird die Zelle 50 Min. lang auf 3,8 V vorgeladen. Dabei wurde mit einem Strom von 5 mA (2,5 mA/cm²)

wurde bei konstantem Strom und konstanter Spannung gearbeitet (CC/CV-Methode). Es wurde so lange aufgeladen, bis die Spannung der Zelle 4,1 V erreichte, wonach diese Spannung durch weiteres Aufladen gehalten wurde. Die Gesamtaufladezeit betrug 3 Stunden.

Bei der Entladung wurde nach der Methode der Entladung mit konstantem Strom gearbeitet. Der Endpunkt beträgt 2,75 V. Zur Entladungsprüfung wurde die Stromdichte geändert (Entladestrom 1 mA, 2,5 mA, 5 mA bzw. 10 mA zweimal), danach wurden 12-Zyklen-Prüfungen mit 5 mA Entladestrom durchgeführt.

Mechanische Prüfung

(a) Herstellung von Prüfkörpern

Prüfkörper (Abmessungen: 15 · 200 mm) wurden aus Gießfolien ausgeschnitten. Die Dicke der Folien wurde mit einem Digimatic Indicator (Mitsutoyo, Typ ID-C112C) bestimmt.

(b) Zugprüfung

Als Zugprüfgerät diente ein Stograph E-L (Toyoseiki) unter Anwendung einer Druckfingengeschwindigkeit von 30 mm/Min. Die Höchstzugkraft und die Bruchdehnung wurden bestimmt.

Im Fall von Naßelektrolyten wurde ein Tropfen Elektrolytlösung (LiClO_4 + 1 ml/l Lösungsmittel (Ethylencarbonat- und Diethylcarbonat-Gemisch (EC/DEC-Molverhältnis = 4/6))) auf die Mite des Prüfkörpers aufgetragen und nach 30 Min. Sichenlassen die Zugfestigkeit bestimmt.

Temperaturbeständigkeit

Eine 50 · 80 mm große Gießfolie wurde 1 h in einem Ofen mit definierter Temperatur belassen. Nach dem Abkühlen wurden die Abmessungen bestimmt und der Schrumpfungsgrad berechnet $[(\text{Wärmeschrumpf} (\%) = (\text{Länge vor der Wärmebehandlung} - \text{Länge nach der Wärmebehandlung}) / \text{Länge vor der Wärmebehandlung}) \cdot 100]$.

Die Folien gemäß den folgenden Beispielen wurden im Prinzip nach der "Verfahrensweise zur Herstellung von Gießfolien" hergestellt und hinsichtlich ihrer anwendungstechnischen Eigenschaften wie oben beschrieben geprüft.

Die genauen Zusammensetzungen und die Ergebnisse der an den im folgenden beschriebenen Beispielen 1 bis 11 durchgeführten Bestimmungen sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1

Zusammenfassung der Beispiele

	Bsp. 1	Bsp. 2	Bsp. 3	Bsp. 4	Bsp. 5	Bsp. 6	Bsp. 7	Bsp. 8	Bsp. 9	Bsp. 10	Bsp. 11
Gießzusammensetzung (g)											
THF	100	100	100	100	100	100	100	30	100	100	
DMF (Dimethylformamid)								86			
Propylencarbonat									18,4		
Wollastonit	20	10	37,1	50	32,5			32,5	32,5	32,5	
(Tremmin 283-600MST)											
Aerosil R974					0,63			0,63	0,63	0,63	
gemahlenes Calcium-carbonat (Whitton P-30/Shiraishi Kogyo)							20				
Al ₂ O ₃						20					
(Wako Pure Chemical)											
Elastollan 680-50	9	9	9	9	4,5	9	9				
Elastollan 690-50								9,6			
Elastollan 1180-10									8,82	9	
Elastollan S80A-50											
Kynar 2801					4,5						
Gießfolieneigenschaften											
Dicke (Mikrometer)	20	18	40	30	38	21	23	23	23	30	
Höchstzugkraft (N/mm ²)	6,1	7	3,3	3,1	3,9	5,2	3	3,1	2,8	3,7	
Bruchdehnung (%)	214	>200	27	27	8,7	65	170	5,1	15	35	

Ergebnisse der Batterieprüfung	55	50	45	40	35	30	25	20	15	10	5
Aufladekapazität beim 2. Zyklus (mAh)	5,91	5,89	5,94	5,8	5,95	5,87	6	5,92	5,78	5,86	5,92
Entladekapazität bei 1 mA (mAh)	5,81	5,63	5,84	5,76	5,88	5,76	5,9	5,84	5,69	5,77	5,84
Entladekapazität bei 5 mA (mAh)	5,75	5,43	5,89	5,64	5,76	5,63	5,73	5,81	5,6	5,23	5,49
Entladekapazität beim 20. Zyklus (mAh)	5,54	5,17	5,67	5,46	5,52	5,43	5,31	5,68	5,45	5,45	5,04
Entladekapazität bei 10 mA (mAh)	5,1		4,8	5,2	5,16						
Entladekapazität nach 100 Zyklen (mAh)	5,4		5,2		5,18						

DE 198 55 889 A 1

Beispiel 1

Dieses Beispiel wurde im Prinzip nach der oben erläuterten "Verfahrensweise zur Herstellung von Gießfolien" hergestellt, wobei als Füllstoff Tremin 283 und als thermoplastisches Polyurethanelastomer Elastollan 680-50 verwendet wurde.

Die Temperaturbeständigkeit der erhaltenen Folie wurde bestimmt und mit einem konventionellen Separator auf Basis eines Polyolefins (Celgard 2300 (Hoechst Celanese)) verglichen. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2

	90°C	110°C	120°C	150°C	170°C	190°C	200°C
Celgard 2300 (Polyolefinsep.)	5,0%	16,8%	27,5%	39%	Schmilzt	Schmilzt	Schmilzt
Folie aus Bsp. 1	Null	Null	Null	Null	Null	Null	Null

Die mechanische Festigkeit der erhaltenen Membran in elektrolytnassem Zustand wurde bestimmt und ist in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3

	Höchstzugkraft	Bruchdehnung
Membran gemäß Beispiel 1	0,78 N	40 mm

Der Luftwiderstand der erhaltenen Membranen gemäß den Beispielen 1 und 2 wurde bestimmt und mit einem Polyolefinseparator (Celgard 2300) verglichen. Die Bestimmung des Luftwiderstands (Gurley) erfolgte 25 nach ISO 5635/5: Papier und Pappe: Bestimmung der mittleren Lufddurchlässigkeit - Teil 5: Bestimmung nach Gurley (1996). Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4

	Luftwiderstand (s/100 ml Luft)
Membran gemäß Beispiel 1	>>42000
Celgard 2300	490

Beispiele 2 bis 4

Diese Beispiele wurden analog Beispiel 1 durchgeführt, wobei jedoch der Tremingehalt gemäß den Angaben in Tabelle 1 geändert wurde.

Beispiel 5

In diesem Beispiel wurden eine Mischung aus einem Polyvinylidendifluorid-Copolymer (Kynar 2801 der Firma Atochem) und dem in Beispiel 1 verwendeten thermoplastischen Polyurethanelastomer in einem Gewichtsverhältnis von 1 : 1 und Aerosil R874 (von Degussa: Hydrophobierend oberflächenbehandeltes SiO₂ mit einem mittleren Durchmesser von 0,012 Mikron) als Ausgangsmaterialien zur Herstellung einer Folie nach dem hier beschriebenen Herstellungsverfahren verwendet.

Beispiel 6

Beispiel 6 wurde analog Beispiel 1 hergestellt, wobei jedoch anstelle von Tremin 283 Al₂O₃ (Wako Pure Chemical: mittlerer Durchmesser 1,0 Mikron) als Füllstoff verwendet wurde.

Beispiel 7

Beispiel 7 wurde ebenfalls analog Beispiel 1 hergestellt, wobei jedoch anstelle von Tremin 283 Whiton P-30 (Shiraishi Kogyo; gemahlenes Calciumcarbonat; mittlerer Durchmesser 4,3 Mikron) als Füllstoff verwendet wurde.

Beispiel 8

In Beispiel 8 wurde ein anderes thermoplastisches Polyurethanelastomer, nämlich Elastollan 690-50, das eine größere Shore-A-Härte (90) als das in Beispiel 1 verwendete Elastollan 680 aufweist, verwendet. Wie aus Tabelle 1 ersichtlich

ist, wurde ferner die Lösungsmittelzusammensetzung verändert. Abgesehen von diesen Unterschieden wurde dieses Beispiel ebenfalls analog Beispiel 1 hergestellt.

Beispiel 9

Auch dieses Beispiel wurde analog Beispiel 1 hergestellt, wobei ein thermoplastisches Polyurethan vom Polyethertyp mit Polytetramethylenglykol als Weichsegment verwendet wurde, das unter dem Handelsnamen Elastollan 1180A10 kommerziell erhältlich ist.

Beispiel 10

Auch dieses Beispiel wurde analog Beispiel 1 hergestellt, wobei ein thermoplastisches Polyurethan vom Polyestertyp verwendet wurde, das unter dem Handelsnamen Elastollan S80 A-50 kommerziell erhältlich ist.

Beispiel 11

Die Folie aus Beispiel 1 wurde bei 160°C unter Verwendung eines IBICO-Laminators (IL-12 HR/IBICO PTE LTD) auf eine negative Elektrode heißlaminiert, wonach eine Batterieprüfung durchgeführt wurde, wie sie weiter oben bereits beschrieben wurde. Die negative Elektrode wurde folgendermaßen hergestellt:

460 g TTF wurden mit 400 mg MCMB (Osaka Gas), 35 g Kynar® 2801 (Elf Atochem), 35,6 g Ethylencarbonat und 35,6 g Dimethylcarbonat versetzt. Diese Mischung wurde einige Tage gemahlen und dann auf eine mit einer Haftschrift vorbeschichtete Kupferfolie aufgetragen. Nach dem Trocknen wurde diese Folie als Anodenfolie für dieses Beispiel verwendet.

Hinsichtlich der Zusammensetzung der in den obigen Beispielen verwendeten thermoplastischen Polyurethanelastomere wird auf die nachstehende Tabelle 5 verwiesen, in der die Zusammensetzungen der hier eingesetzten thermoplastischen Polyurethanelastomere aufgeführt sind.

Tabelle 5

In der vorliegenden Patentanmeldung verwendete TPUs (thermoplastische Polyurethanelastomere)

Typenbez.	Liefer- firma	Weichseg- mente (Poly- dirole)	Kettenver- längerungs- mittel	Diisocya- nat	Härte (Shore A)
Elastollan 680-50	Takeda Badische Urethane Industry Ltd.	Polybutylen- adipat	1,4-Butan- diol	Diphenyl- methandi- isocyanat	80-82
Elastollan 690-50	Takeda Badische Urethane Industry Ltd.	Polybutylen- adipat	1,4-Butan- diol	Diphenyl- methandi- isocyanat	90-92
Elastollan S80A50	Elasto- gran GmbH	Poly(ethy- len/buty- len)-adipat	1,4-Butan- diol	Diphenyl- methandi- isocyanat	80-82
Elastollan 1180A10	Elasto- gran GmbH	Polytetra- methylen- glykol	1,4-Butan- diol	Diphenyl- methandi- isocyanat	80-82

Im Fall der Beispiele 1, 3 und 5 wurden Langzyklusprüfungen vorgenommen. Zu diesem Zweck wurden nach der üblichen Aufladungs-/Entladungsprüfung und einer Zyklusprüfung 100-Zyklus-Prüfungen (Lade- und Entladestrom 5 mA) durchgeführt. Bei diesen Prüfungen blieben die Ladungs-/Entladungseigenschaften der Membran gemäß diesen Beispielen in einem zufriedenstellenden Bereich, was die hervorragenden anwendungstechnischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Membran demonstriert.

1. Membran, enthaltend eine Zusammensetzung mit
 - (a) 1 bis 99 Gew.-% mindestens eines Polyurethanelastomers mit mindestens einem Hartsegment und mindestens einem Weichsegment und
 - (b) 99 bis 1 Gew.-% eines Feststoffs, wobei der Feststoff in das mindestens eine Polyurethanelastomer eingearbeitet ist.
2. Membran nach Anspruch 1, wobei es sich bei dem mindestens einen Polyurethanelastomer um ein thermoplastisches Polyurethanelastomer handelt.
3. Membran nach Anspruch 1 oder 2, wobei der Feststoff eine Primärpartikelgröße von 0,005 bis 30 Mikron aufweist.
4. Membran nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das Polyurethanelastomer mindestens eines der folgenden Kennzeichen aufweist:
 - (a) der Schmelzpunkt des Hartsegments beträgt mehr als 100°C und
 - (b) das Weichsegment enthält Ether-, Ester- oder Carbonatbindungen oder eine Kombination von zwei oder mehr davon.
5. Membran nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der Feststoff eine anorganische basische Verbindung aus der Gruppe bestehend aus Oxiden, Mischoxiden, Silicaten, Sulfaten, Carbonaten, Phosphaten, Nitriden, Amiden, Imiden und Carbiden der Elemente der I., II., III. oder IV. Hauptgruppe oder der IV. Nebengruppe des Periodensystems; ein Polymer aus der Gruppe bestehend aus Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol, Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid, Polyamiden, Polyimiden; eine ein derartiges Polymer enthaltende Feststoffdispersion; oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon ist.
6. Verbundkörper, enthaltend mindestens eine erste Schicht, die eine elektronenleitende, elektrochemisch aktive Verbindung enthält, und mindestens eine zweite Schicht, die die Membran nach einem der Ansprüche 1 bis 5 und keine elektronenleitende, elektrochemisch aktive Verbindung enthält.
7. Verbundkörper nach Anspruch 6, wobei die mindestens eine erste Schicht eine elektronenleitende, elektrochemisch aktive Verbindung enthält, wie sie im allgemeinen für Kathoden verwendet wird.
8. Verbundkörper nach Anspruch 6, wobei die mindestens eine erste Schicht eine elektronenleitende, elektrochemisch aktive Verbindung enthält, wie sie im allgemeinen für Anoden verwendet wird.
9. Verwendung einer Membran nach einem der Ansprüche 1 bis 5 als Separator in elektrochemischen Zellen.
10. Elektrochemische Zelle mit einer Membran nach einem der Ansprüche 1 bis 5 oder einem Verbundkörper nach einem der Ansprüche 6 bis 8 oder einer Kombination von zwei oder mehr davon.

- Leerseite -